

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-88023

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月17日

C 08 F 299/02

8118-4J

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物

⑯ 特 願 昭58-196701

⑰ 出 願 昭58(1983)10月19日

⑱ 発 明 者 高 見 沢 昭 二 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

⑲ 発 明 者 関 口 正 継 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

⑳ 発 明 者 藤 井 正 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 若 林 邦 彦

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. エポキシ樹脂に不飽和-塩基酸を反応させて得られる不飽和エステル、重合性単量体、可溶性銅、ならびに芳香族環に1個以上のニトロ基およびフェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族化合物を含有してなる樹脂組成物。

2. 前記不飽和エステルを10～90重量部、重合性単量体を90～10重量部、可溶性銅(金属銅分)を0.00001～0.005重量部、および前記芳香族化合物を0.0005～0.5重量部含有する特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は樹脂組成物に関し、さらに詳しくはハンドレイアップ法、ブリーフォームマッチドメタルダイ成形法、シートモールディングコンパウンド法等の成形材料またはFRPの材料として極めて有用な樹脂組成物に関する。

エポキシ樹脂にメタクリル酸等の不飽和-塩基酸を反応させて得られる不飽和エステルを、スチレン等の重合性単量体に溶解させた樹脂は、一般にビニルエステル樹脂と称され、耐薬品性に優れるため、めっき槽、薬品タンク等の耐食機器分野に広く使用されている。しかしながら、このビニルエステル樹脂は貯蔵安定性に劣るという欠点がある。

従来、不飽和ポリエステル樹脂の貯蔵安定性は可溶性銅およびキノン類の添加により改善されることが知られているが、これをビニルエステル樹脂に応用しても、不飽和ポリエステル樹脂より貯蔵安定性が劣るため、キノン類が少ないと効果が少なく、またキノン類を多量に用いると貯蔵安定性は改善されるが、可使時間(ポットライフ)が長くなるため作業性が劣ってしまい、従って可溶性銅-キノン類系により、ビニルエステル樹脂の貯蔵安定性と作業性のバランスをとることは極めて困難である。

本発明の目的は、前記従来技術の欠点を除去し、

貯蔵安定性および作業性に優れた樹脂組成物を提供することにある。

本発明者らはこの目的を達成すべく鋭意研究の結果、ビニルエステル樹脂の貯蔵安定性が可溶性銅ならびに芳香族環に1個以上のニトロ基およびフェノール性ヒドロキシル基を有する化合物により改善され、しかも作業性に優れた樹脂組成物が得られることを見出して本発明に到達した。

本発明は、エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を反応させて得られる不飽和エステル、重合性単量体、可溶性銅、ならびに芳香族環に1個以上のニトロ基およびフェノール性ヒドロキシル基を有する化合物を含有してなる樹脂組成物に関する。

本発明の樹脂組成物は、好ましくは前記の不飽和エステル10～90重量部、重合性単量体90～10重量部、可溶性銅（金属銅分）0.00001～0.0005重量部、ならびに前記のニトロ基およびフェノール性ヒドロキシル基を有する芳香族化合物0.0005～0.5重量部を含有する。不飽和ポリエステルと重合性単量体の総量は100

重量部となるように用いられる。

本発明の樹脂組成物の一成分として用いられる不飽和エステルは、エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を反応させて得られる。

エポキシ樹脂としては、例えばノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が用いられ、これらのエポキシ樹脂は単独でまたは2種以上混合して用いられる。ノボラックエポキシ樹脂としては、市販されているものとして、例えばダウケミカル社製D、E、N431、D、E、N438、シェル化学社製エビコート152、エビコート154、チバ社製EPN1138等があげられる。またビスフェノールエポキシ樹脂としては、ビスフェノールを反応材料として得られる市販の低分子エポキシ樹脂であり、市販されているものとして、例えばシェル化学社製エビコート028、エビコート1001、エビコート1004、チバ社製アラルグイト6094、アラルグイト6097等がある。脂環式エポキシ樹脂としては、例えばビニルシクロヘキセ

ンジオキンド（商品名チッソノックス206）、ジシクロペンタジエンジオキンド（チッソノックス207X）、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールカルボネート（チッソノックス201）等がある。なお、エポキシ樹脂のハロゲン誘導体も用いることができ、例えば東都化成社製エポートYDB-340、エポートYDB-400等がある。

エポキシ樹脂と反応させる不飽和一塩基酸としては、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、トリシクロ（5,2,1,0²⁴）-4-デセン-8（または9）残基と不飽和二塩基酸残基とを構成要素として含む部分エステル化カルボン酸等が用いられる。部分エステル化カルボン酸の例としては、例えば8または9-ヒドロキシトリシクロデセン-4-[（5,2,1,0²⁴）1.00～1.20モルおよび無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和二塩基酸1モルを不活性ガス気流下に70～150℃で加熱

して得られる不飽和二塩基酸モノエステルがある。またトリシクロデカンジエン-4,8-（5,2,1,0²⁴）1.00～1.20モルおよびマレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和二塩基酸1モルを硫酸、ルイス酸等の触媒の存在下に不活性ガス気流下に加熱して得られる不飽和二塩基酸モノエステルも用いられる。

エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を反応させるに際しては、両化合物を60～150℃、好ましくは70～130℃に加熱して反応させて不飽和エステルとする。エポキシ樹脂1当量に対して不飽和一塩基酸は1当量が用いられる。生成する不飽和エステルの酸価は50以下、好ましくは20以下である。反応に際して重合によるゲル化を防止するために、例えばヒドロキノンジメチルカテコール、ヒドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤を用いることが好ましい。またこのエステル化反応に際しては、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、ピリジニウムクロリド等のアンモニウム塩、トリエチルアミン、

ジメチルアニリン等の第3級アミン、塩化第二鉄、水酸化リチウム、塩化リチウム、塩化第二スズ等のエステル化触媒を用いて反応時間を短縮させることもできる。

重合性単量体としては、例えばスチレン、ジビニルベンゼン、メチルスチレン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、エチレングリコールジメタクリレート等が用いられるが、主としてスチレンが用いられ、またp-メチルスチレンは耐熱性を向上させるため好ましい。

不飽和エステルに対する重合性単量体の使用割合は特に制限されないが、強度、耐食性等からみて不飽和エステル10～90重量部に対し、重合性単量体90～10重量部が好ましく、不飽和エステル40～90重量部に対し、重合性単量体60～10重量部が特に好ましい。

可溶性銅としては、例えばナフテン酸銅、3-フェニルサリチル酸銅、8-ヒドロキシキノロン酸銅、酢酸銅、ラウリン酸銅、ステアリン酸銅、カッパ-エチレンジアミントリアセテート、クエン

酸銅、安息香酸銅、サリチル酸銅、ベンゼンスルホン酸銅等が用いられ、特にナフテン酸銅は貯蔵安定性が向上するため好ましい。

可溶性銅の配合量は貯蔵安定性、着色の点から前記不飽和エステルおよび重合性単量体を配合してなるビニルエステル樹脂100重量部に対し、金属銅分0.00001～0.005重量部が好ましい。

芳香族環に1個以上のニトロ基およびフェノール性ヒドロキシ基を有する化合物（以下、ニトロフェノール類と称する）としては、例えば2-ニトロ-p-クレゾール、4-ニトロカテコール、0-ニトロフェノール、m-ニトロフェノール、p-ニトロフェノール、2,3-ジニトロフェノール、4,6-ジニトロ-0-クレゾール、2-ニトロ-1-ナフトール等が用いられ、特に0-ニトロフェノールは貯蔵安定性が向上し、可使時間の遅延が少ないため好ましい。

ニトロフェノール類の配合量は、貯蔵安定性、可使時間から前記ビニルエステル樹脂100重量

部に対し、0.0005～0.5重量部が好ましい。可使時間が長くても貯蔵安定性の向上が必要な場合等には、0.5重量部を超えて使用してもよい。

本発明の樹脂組成物は必要に応じて硬化用有機過酸化物、硬化用促進剤、充てん剤、補強材、離型剤、着色剤、増粘剤等を含有していてもよい。またニトロフェノール類以外の重合禁止剤を併用配合してもよい。硬化用有機過酸化物としては、例えば1-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等が用いられる。硬化用促進剤としては、例えばオクテン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクテン酸カリウム、ナフテン酸マンガン等の金属化合物、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン等の第3級アミンなどが用いられる。充てん剤としては、例えば炭酸カルシウム、クレー、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム等が用いられる。補強材としては、例えばガラス繊維、ビニロン繊維、炭素繊維等の繊維を集束したロー

ピング状のもの、短繊維、織物、編物、糸、組物等各種の加工したものが用いられる。離型剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等が用いられる。着色剤としては、不飽和ポリエステル樹脂の着色に用いられる無機系または有機系の着色剤が用いられる。増粘剤としては、例えば酸化マグネシウム、酸化カルシウム等の金属酸化物、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネートによる有機系増粘剤などが用いられる。これらの化合物は組合わせて用いることもできる。ニトロフェノール類以外の重合禁止剤としては、例えばヒドロキノン、パラベンゾキノン、カテコール、2,5-ジフェニルパラベンゾキノン等が用いられる。

また本発明の樹脂組成物は、必要に応じてポリスチレン、ポリ酢酸、ビニル、ポリメチルメタクリレート、飽和ポリエステル等の熱可塑性重合体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化性重合体等を配合含有していてもよく、

また三酸化アンチモン、ヘキサブromベンゼン、塩素化パラフィン等の難燃剤を含有していてもよい。

本発明の樹脂組成物は、貯蔵安定性および作業性に優れたものであり、ハンドレイアップ、スプレイアップ等の常温・常圧成形法のみならず、レジインジェクション成形法、ブリフォームマッチドメタルダイ成形法、シートモールディングコンパウンド法、バルクモールディングコンパウンド法等の成形材料として用いることができ、その応用範囲は極めて広いものである。

以下に本発明の実施例を示す。下記例中の部は重量部を意味する。

可使時間は、JISK6901 4.8項に準拠して、樹脂組成物100部、ジメチルアニリン0.01部および6%ナフテン酸コバルト0.5部を十分混合した後、メチルエチルケトンパーオキサイド1.0部を添加し、ゲル化するまでの時間とした。促進貯蔵安定性は、内径18mm、高さ150mmの試験管に試料を高さ70mmまで入れ、上部に空間

50mmを残すように密栓したものを100±1℃の油溶中に入れ、一定時間毎に転倒し、ゲル化するまでの時間とした。

実施例1

メタアクリル酸172.0g(2.0モル)エポコート828(シェル化学社製ビスフェノールエポキシ樹脂、エポキシ当量189)151.2g(0.40モル)、エポコート1001(シェル化学社製、エポキシ当量475)570.0g(0.60モル)、ハイドロキノン0.40gおよびトリメチルベンジルアンモニウムクロリド0.5gを、120℃で7時間加熱して得られた酸価9の不飽和エステル70部と、スチレン30部とを混合して樹脂組成物(以下、VE-1と称する)を得た。得られたVE-1の可使時間は10分、促進貯蔵安定性は120分であった。

VE-1 100部に、ナフテン酸銅(金属銅分)を0.0005部および0-ニトロフェノールをそれぞれ0.001部、0.01部、0.05部添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。

その結果を第1表に示す。

促進貯蔵安定性が改善され、かつ可使時間の遅延が少ないことが分る。

実施例2

実施例1で得られたVE-1 100部に、酢酸銅(金属銅分)0.0005部および0-ニトロフェノール0.01部を添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。その結果を第1表に示す。

実施例1と同様に、促進貯蔵安定性が改善され、かつ可使時間の遅延が少ないことが分る。

実施例3

実施例1で得られたVE-1 100部に、ナフテン酸銅(金属銅分)0.0005部および2,3-ジニトロフェノール0.01部を添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。その結果を第1表に示す。

実施例1と同様に、促進貯蔵安定性が改善され、かつ可使時間の遅延が少ないことが分る。

比較例1

実施例1で得られたVE-1 100部にナフテン酸銅(金属銅分)0.0005部を添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。その結果を第1表に示す。

促進貯蔵安定性があまり改善されていないことが分る。

比較例2

実施例1で得られたVE-1 100部に、0-ニトロフェノール0.01部を添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。その結果を第1表に示す。

促進貯蔵安定性があまり改善されていないことが分る。

比較例3

実施例1で得られたVE-1 100部に、ナフテン酸銅(金属銅分)を0.0005部およびハイドロキノンをそれぞれ0.001部、0.01部、0.05部添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。その結果を第1表に示す。

ハイドロキノンの量を多くすると、促進貯蔵安

定性は改善されるが可使時間が遅延していることが分る。

比較例 4

実施例 1 で得られた VE-1 100 部に、ナフテン酸銅（金属銅分）を 0.0005 部およびパラベンゾキノンをそれぞれ 0.001 部、0.01 部、0.05 部添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。その結果を第 1 表に示す。

パラベンゾキノンの量を多くすると、促進貯蔵安定性は改善されるが可使時間が遅延していることが分る。

以下余白

第 1 表

	実施例 1			実施例 2	実施例 3
VE-1	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部
ナフテン酸銅 (金属銅分)	0.0005	0.0005	0.0005		0.0005
酢酸銅 (金属銅分)				0.0005	
ハイドロキノ ン					
パラベンゾキ ノン					
0-ニトロフェ ノール	0.001	0.01	0.05	0.01	
2,3-ジニトロ フェノール					0.01
可使時間 (分)	14	24	37	23	23
促進貯蔵安定 性(分)	300	360	550	310	320

第 1 表 (続き)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3			比較例 4		
VE-1	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部
ナフテン酸銅 (金属銅分)	0.0005		0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
酢酸銅 (金属銅分)								
ハイドロキノ ン			0.001	0.01	0.05			
パラベンゾキ ノン						0.001	0.01	0.05
0-ニトロフェ ノール		0.01						
2,3-ジニトロ フェノール								
可使時間 (分)	10	24	18	56	120	16	44	90
促進貯蔵安定 性(分)	160	150	180	190	250	200	230	280

実施例 4

メタアクリル酸 8.6 g (1.0 モル)、DEN 4 38 (ダウケミカル社製ノボラックエポキシ樹脂、エポキシ当量 179) 17.9 g (1 エポキシ当量)、ハイドロキノ 0.054 g およびトリメチルベンジルアンモニウムクロリド 2.7 g を、90℃で 7 時間加熱して得られた酸価 14 の不飽和エステル 70 部と、スチレン 30 部とを混合して樹脂組成物（以下、VE-2 と称する）を得た。得られた VE-2 の可使時間は 8 分、促進貯蔵安定性は 100 分であった。

VE-2 100 部に、ナフテン酸銅（金属銅分）を 0.0005 部および 0-ニトロフェノールをそれぞれ 0.001 部、0.01 部、0.05 部添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。その結果を第 2 表に示す。

促進貯蔵安定性が改善され、かつ可使時間の遅延が少ないことが分る。

実施例 5

実施例 4 で得られた VE-2 100 部に、酢

酸銅(金属銅分) 0.0005部および0-ニトロフェノール0.01部を添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。その結果を第2表に示す。

実施例4と同様に、促進貯蔵安定性が改善され、かつ可使時間の遅延が少ないことが分る。

実施例6

実施例4で得られたVE-2 100部に、ナフテン酸銅(金属銅分) 0.0005部および2,3-ジニトロフェノール0.01部を添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。その結果を第2表に示す。

実施例4と同様に、促進貯蔵安定性が改善され、かつ可使時間の遅延が少ないことが分る。

比較例5

実施例4で得られたVE-2 100部に、ナフテン酸銅(金属銅分) 0.0005部を添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。その結果を第2表に示す。

促進貯蔵安定性があまり改善されていないこと

が分る。

比較例6

実施例4で得られたVE-2 100部に、0-ニトロフェノール0.01部を添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。その結果を第2表に示す。

促進貯蔵安定性があまり改善されていないことが分る。

比較例7

実施例4で得られたVE-2 100部に、ナフテン酸銅(金属銅分)を0.0005部およびハイドロキノンそれぞれ0.001部、0.01部、0.05部添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。その結果を第2表に示す。

ハイドロキノンの量を多くすると、促進貯蔵安定性は改善されるが、可使時間が遅延していることが分る。

比較例8

実施例4で得られたVE-2 100部に、ナフテン酸銅(金属銅分)を0.0005部およびパ

ラベンゾキノンそれぞれ0.001部、0.01部、0.05部添加して、可使時間および促進貯蔵安定性を測定した。その結果を第2表に示す。

パラベンゾキノンの量を多くすると、促進貯蔵安定性は改善されるが、可使時間が遅延していることが分る。

以下余白

第2表

	実施例4			実施例5	実施例6
VE-2	100部	100部	100部	100部	100部
ナフテン酸銅 (金属銅分)	0.0005	0.0005	0.0005		0.0005
酢酸銅 (金属銅分)				0.0005	
ハイドロキノン					
パラベンゾキノン					
0-ニトロフェノール	0.001	0.01	0.05	0.01	
2,3-ジニトロフェノール					0.01
可使時間 (分)	13	22	33	23	24
促進貯蔵安定性 (分)	300	330	500	320	310

第2表 (続き)

	比較例 5	比較例 6	比較例7			比較例8		
VE-2	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部
ナフテン酸銅 (金属銅分)	0.0005		0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
耐酸銅 (金属銅分)								
ハイドロキノ ン			0.001	0.01	0.05			
パラベンゾキ ノン						0.001	0.01	0.05
0-ニトロフェ ノール		0.01						
2,3-ジニトロ フェノール								
可使時間 (分)	8	23	14	43	100	14	34	70
促進貯蔵安定 性(分)	130	130	130	140	200	150	160	200

実施例 7

アクリル酸 144.0 g (2.0 モル)、エビコー
ト 828 (シェル化学社製ビスフェノールエポキ
シ樹脂、エポキシ当量 189) 151.2 g (0.4
0 モル)、エビコート 1001 (シェル化学社製、
エポキシ当量 475) 570.0 g (0.60 モル)、
ハイドロキノ ン 0.40 g およびトリメチルベンジ
ルアンモニウムクロリド 0.5 g を、120℃で 8
時間加熱して得られた酸価 7 の不飽和エステル 7
0 部と、スチレン 30 部とを混合して樹脂組成物
(以下、VE-3 と称する) を得た。得られた V
E-3 の可使時間は 9 分、促進貯蔵安定性は 14
0 分であった。

VE-3 100 部に、ナフテン酸銅 (金属銅
分) を 0.0005 部および 0-ニトロフェノール
を 0.01 部添加して、可使時間および促進貯蔵安
定性を測定した。その結果、可使時間は 22 分、
促進貯蔵安定性は 380 分であった。

促進貯蔵安定性が改善され、かつ可使時間の遅
延が少ないことが分る。

上記の結果から明らかなように、本発明の樹脂
組成物は、貯蔵安定性に優れ、しかも作業性にも
優れたものである。

代理人 井 堀 士 若 林 邦 彦

